

Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004

PCT/JP03/04904

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

17.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-115732

[ST.10/C]:

[JP2002-115732]

REC'D 13 JUN 2003

WPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

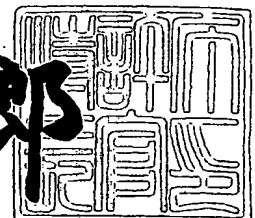
株式会社ブリヂストン

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038853

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 22874B732

【提出日】 平成14年 4月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B60C 1/00

【発明の名称】 インナーライナー用ゴム組成物及びタイヤ

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 石田 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 藤木 久美

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インナーライナー用ゴム組成物及びタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス転移温度が -55°C 以下のジエン系合成ゴム及び天然ゴムから選ばれた少なくとも一種のゴムと、有機化した層状粘土鉱物とを含むインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項 2】 前記合成ゴムが、スチレン-ブタジエン共重合ゴムである請求項 1 記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項 3】 前記層状粘土鉱物が、膨潤性マイカである請求項 1 又は 2 記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項 4】 有機化した層状粘土鉱物が、ジメチルジアルキルアンモニウムイオン（但し、アルキル基の炭素数は $15 \sim 20$ である）で有機化されているものである請求項 1, 2 又は 3 記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項 5】 ゴム組成物の低温脆化温度が -40°C 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のゴム組成物からなることを特徴とするインナーライナー用ゴム組成物。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のゴム組成物をインナーライナーに用いたことを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インナーライナー用ゴム組成物及びタイヤに関する。さらに詳しくは、本発明は、タイヤのインナーライナー用に用いられ、耐空気透過性が良好で、かつ低温時の耐久性が改良されたインナーライナー用ゴム組成物、及びこのゴム組成物をインナーライナーに用いたタイヤに関するものである。

【0002】

【従来技術】

従来、空気入りタイヤの内面には、空気漏れを防止しタイヤ空気圧を一定に保

つために、ハロゲン化ブチルゴムなどの低気体透過性ゴムからなるインナーライナー層が設けられている。しかし、ブチルゴムの含有量を多くすれば、未加硫ゴムの強度は低下し、ゴム切れやシート穴空きなどを生じ易く、特にインナーライナーを薄ゲージ化する場合には、タイヤ製造時に内面のコードが露出し易いという問題を生じる。

【0003】

また、従来ハロゲン化ブチルゴムなどのブチルゴムを含有するゴム組成物に、カーボンブラックやアスペクト比の小さい無機充填剤を多量配合すると、低温における硬さが増大するため、低温時の耐久性が悪化すると共に、精練及び圧延工程での作業性を著しく悪化させることが知られている。

さらに、近年の省エネルギーの社会的な要請に伴い、自動車タイヤの軽量化を目的として、インナーライナー層を薄ゲージ化するための手法として、例えば、プラスチックフィルムや、熱可塑性樹脂とエラストマーとのブレンドからなる組成物のフィルムを用いる手法が開示されている。しかし、この場合は、タイヤ軽量化はある程度可能であるとしても、特に5℃以下の低温での使用時における耐クラック性や耐屈曲疲労性が通常用いられるブチルゴム配合組成物層の場合より劣るという欠点があり、また、タイヤ製造も複雑となる。

また、特開平2000-80207号公報には、ゴムのガスバリア性を向上させる目的で、有機化された層状粘土鉱物を分散させたゴム組成物が記載されているが、特にインナーライナーへの適用についての記載はない。

いずれにしても、従来の方法では、耐気体透過性と低温耐久性の双方を満足するインナーライナー用ゴム組成物を製造することは困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、タイヤのインナーライナーに用いられ、耐空気透過性と共に、特に低温時の耐久性が改良されたインナーライナー用ゴム組成物、及びこのゴム組成物をインナーライナーに用いたタイヤを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、一定のゴム成分に、有機化した層状粘土鉱物を配合するとにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、ガラス転移温度が -55°C 以下のジエン系合成ゴム及び天然ゴムから選ばれた少なくとも一種のゴムと、有機化した層状粘土鉱物とを含むインナーライナー用ゴム組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記ゴム組成物を用いたインナーライナー、及びそれを適用したタイヤを提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のインナーライナー用ゴム組成物において、ゴム成分としては、ガラス転移温度 (T_g) が -55°C 以下のジエン系合成ゴム又は天然ゴムが用いられる。ここで、ジエン系合成ゴムは、具体的には、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、ニトリルゴム (アクリロニトリル・ブタジエン共重合体) (NBR)、水素化ニトリルゴム (HNBR) などが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。この中で、特にスチレン・ブタジエンゴム及びニトリルゴムが好ましい。

また、本発明におけるゴム成分のガラス転移温度を -55°C 以下としたのは、これを超える T_g のゴムを用いた場合には、ゴム組成物の脆化温度を十分に低下させることができず、インナーライナーとしての低温耐久性を十分に確保することができないからである。

上記のガラス転移温度 (T_g) が -55°C 以下のジエン系合成ゴム又は天然ゴムは、全ゴム成分中に30重量%以上含まれることが好ましく、さらに好ましくは50重量%以上含まれていることである。

【0007】

本発明のインナーライナー用ゴム組成物においては、上記のゴム成分に有機化した層状粘土鉱物が配合される。ここで、有機化した層状粘土鉱物とは、有機オ

ニウムイオンによって有機化された層状粘土鉱物をいう。この層状粘土鉱物としては、例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、スティブンスサイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、及び膨潤性マイカなどが挙げられる。これらの層状粘土鉱物は、天然のものでも、合成されたものでもよい。また、これらは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0008】

上記層状粘土鉱物としては、後述する有機オニウム塩の分子が該粘土鉱物の層間に侵入（いわゆるインターカレート）し易いように、有機溶剤に対して膨潤性のあるものが好ましい。このような膨潤性の層状粘土鉱物を用いることにより、有機オニウム塩は十分に層間に侵入し、ゴムとの混練りの際には、さらに、ゴム分子の浸入による層間拡大により、ゴムマトリックス中での層状粘土鉱物の分散はナノオーダーで得られる。この点から、上記層状粘土鉱物の中でも、平均粒径が大きいマイカ、特に膨潤性マイカが好ましい。マイカの平均粒径としては3～30 μm のものが好ましい。

また、層状粘土鉱物の有機化は有機オニウム塩で処理することにより行なえるが、有機オニウム塩としては、特にアンモニウム塩が好ましい。

本発明において、層状粘土鉱物を有機化する有機オニウムイオンとしては、例えば、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、オクタデシルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジステアリルジメチルアンモニウムイオン、トリメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ジメチルオクタデシルアンモニウムイオン、メチルオクタデシルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、ジメチルドデシルアンモニウムイオン、メチルドデシルアンモニウムイオン、トリメチルヘキサデシルアンモニウムイオン、ジメチルヘキサデシルアンモニウムイオン、メチルヘキサデシルアンモニウムイオン等が挙げられる。

【0009】

また、不飽和有機オニウムイオンとしての、1-ヘキセニルアンモニウムイオ

ン、1-ドデセニルアンモニウムイオン、9-オクタデセニルアンモニウムイオン（オレイルアンモニウムイオン）、9, 12-オクタデカジエニルアンモニウムイオン（リノールアンモニウムイオン）、9, 12, 15-オクタデカトリエニルアンモニウムイオン（リノレイルアンモニウムイオン）等を用いることもできる。

上記の有機化した層状粘土鉱物の中では、特にジステアリルジメチルアンモニウムイオンで有機化されたものが好ましい。

層状粘土鉱物の有機化は、例えば、有機オニウムイオンを含む水溶液中に粘土鉱物を浸漬した後、該粘土鉱物を水洗して過剰な有機オニウムイオンを除去することにより得られる。

こうして得られた有機化された層状粘土鉱物は、ゴム成分に配合、混練りすることにより、層状粘土鉱物はゴム中にナノオーダーの微粒子として分散され、極めて効果的に耐空気透過性を向上させることが可能となる。

【0.010】

このため、上記の有機化された層状粘土鉱物は、特にガラス転移温度が -55°C 以下のゴム成分に配合することにより、耐空気透過性と低温時の耐久性の双方を満足するゴム組成物を得ることができる。

本発明のインナーライナー用ゴム組成物において、該層状粘土鉱物は、前記ゴム成分100重量部当たり、5～80重量部を含有させることができる。5重量部未満では該層状粘土鉱物を配合した効果が十分に発揮されないおそれがあり、また、80重量部を超えると硬さが増大し、耐低温クラック性が低下する原因となることがある。この点から、該層状粘土鉱物のより好ましい含有量は10～60重量部、さらに好ましくは30～50重量部の範囲である。

さらに、本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、前記の配合剤以外に、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えばカーボンブラックなどの充填剤、オイル、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを配合させることができる。

【0.011】

このようにして得られた本発明のゴム組成物は、タイヤのインナーライナー用

ゴム組成物として用いられる。また、本発明のタイヤは、前記ゴム組成物を、インナーライナー用部材として押出し加工し、従来の製造工程により製造することができる。

図 1 は、本発明のタイヤの一例を示す部分断面図であって、該タイヤは、ビードコア 1 の周りに巻回されてコード方向がラジアル方向に向くカーカスプライを含むカーカス層 2 と、カーカス層のタイヤ半径方向内側に配設されたインナーライナー層 3 と、該カーカス層のクラウン部のタイヤ半径方向外側に配設された 2 枚のベルト層 4 を有するベルト部と、ベルト部の上部に配設されたトレッド部 5 と、トレッド部の左右に配置されたサイドウォール部 6 から構成されている。

このような構成のタイヤにおいて、上記インナーライナー層 3 に、前述の本発明のゴム組成物が適用される。

なお、本発明のタイヤには、充填気体として空気、窒素などの不活性なガスを用いることができる。

【 0 0 1 2 】

【実施例】

次に実施例を示して、本発明を更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

各種物性評価方法は以下の方法により行なった。

(1) ガラス転移温度 (T_g)

セイコー (株) 製の示差走査熱分析機 (DSC) 「RDC220」を用い、-150℃まで冷却した後に、15℃/分で昇温する条件で測定した。DSC 曲線のジャンプ前後で、ベースラインに対する接線を引き、2本の接線の間接点の温度を読み取り、T_gとした。

(2) 空気透過率 (耐空気透過性)

実施例 1 及び比較例 1～3 によって得られた加硫ゴム組成物を、空気透過試験機 M-C1 (東洋精機 (株) 製) を用いて 60℃にて空気透過係率を測定した。比較例 1 の空気透過率を 100 として、実施例 1、比較例 2 及び 3 の空気透過率を指数で示した。指数が小さいほど、空気透過率は小さく耐空気透過性は良好であることを示す。

(3) 低温脆化性

実施例1及び比較例1～3によって得られた加硫ゴム組成物を、JIS K 6301-1995の低温衝撃脆化試験法に準じてゴム試験片を作成し、低温衝撃脆化試験を実施した。

【0013】

実施例1及び比較例1～3

第1表に示す配合割合で東洋製機製作所製のブラベンダーを用いて110℃で3分45秒混練し、混合物を得た。これに加硫剤を加え、80℃で1分30秒混練したゴム組成物を、空気透過性試験用サンプルには0.4mmモールドを、S-S測定用サンプルには2mmモールドを用い、160℃でそれぞれ加硫した。

評価結果を第1表に示す。

【0014】

【表1】

第1表				
配合(重量部)	比較例1	実施例1	比較例2	比較例3
Br-IIR ^{*1}	80	—	80	—
NR ^{*2}	20	—	20	—
SBR ^{*3}	—	100	—	100
カーボン ^{*4}	60	30	30	70
オイル ^{*5}	10	—	10	—
ステアリン酸 ^{*6}	2.0	2.0	2.0	2.0
粘着付与剤 ^{*7}	2.0	—	2.0	—
酸化マグネシウム ^{*8}	0.3	—	0.3	—
有機化マイカ(MAE) ^{*9}	—	40	40	—
亜鉛華 ^{*10}	3.0	2.0	3.0	2.0
老化防止剤 ^{*11}	—	1.0	—	1.0
加硫促進剤A ^{*12}	1.3	0.4	1.3	0.4
加硫促進剤B ^{*13}	—	0.3	—	0.3
加硫促進剤C ^{*14}	—	0.8	—	0.8
硫黄 ^{*15}	0.5	1.3	0.5	1.3
空気透過率(60℃)(指数)	100	87	60	270
低温脆化温度(℃)	-45	-45.8	-32	-52

【0015】

*1 Br-IIR; EXXON CHEMICAL社製「EXXON BROM OBUTYL 2255」、ガラス転移温度: -62℃

*2 NR; 天然ゴム、ガラス転移温度: -62℃部

- * 3 SBR；旭化成（株）製「タフテン2000R」、ガラス転移温度：
-65℃
- * 4 カーボン；旭カーボン（株）製「NPG」
- * 5 オイル；出光興産（株）製「ダイアナプロセスオイル NS-28」
- * 6 ステアリン酸；ACID CHEM社製「PALMAC 1600」
- * 7 粘着付与剤；EXXON CHEMICAL社製「ESCOREZ 8180」
- * 8 酸化マグネシウム；神島化学工業（株）製
- * 9 有機化マイカ(MAE)；コープケミカル（株）製「有機化マイカMAE」
- * 10 亜鉛華；MIDWEST ZINC CO.製「205P」
- * 11 老化防止剤；BAYER社製「VULKANOX 4020/LG」
- * 12 加硫促進剤A；BAYER社製「VULKACIT DM/MG」
- * 13 加硫促進剤B；BAYER社製「VULKACIT D/EGC」
- * 14 加硫促進剤C；BAYER社製「CURE-RITE BBTS」
- * 15 硫黄；鶴見化学工業製粉末硫黄

【0016】

上記の結果、本発明としての実施例1と、従来のブチルゴム主体の比較例1と比べれば、実施例1では、良好な低温脆化性は保持するとともに、空気透過率は著しく小さくなっていることが認められる。一方、有機化マイカ（有機化された層状粘土鉱物）を配合していない比較例3では、空気透過率は著しく大きくなっている。また、比較例2の組成物は、有機化マイカを配合したものであるが、低温脆化は高いので、本発明の目的を満足するものではない。

このように、本発明においては、有機化した層状粘土鉱物、特に粒径は大きく、有機溶剤に対して膨潤性の層状粘土鉱物を用いることによりゴム組成物の耐空気透過性は向上する。また、ジエン系ゴムを用いたインナーライナーとして、所望の空気保持性、低温耐久性を確保するためには、が必要であることが確認された。

【0017】

【発明の効果】

本発明のゴム組成物においては、有機化した層状粘土鉱物、特にかつ有機溶媒に対して膨潤性のマイカを、ガラス転移温度が -55°C 以下のジエン系合成ゴムに配合することにより、耐空気透過性に優れるとともに、低温脆化温度が低いインナーライナー用ゴム組成物を容易に得ることができる。また、このゴム組成物をインナーライナー層に適用したタイヤは、充填気体の保持性に優れるとともに、寒冷地など極低温での使用における耐久性も大幅に改良される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の空気入りタイヤの一例を示す部分断面図である。

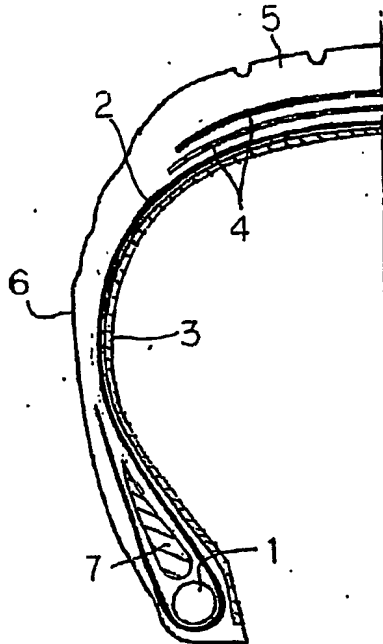
【符号の説明】

- 1 : ビードコア
- 2 : カーカス層
- 3 : インナーライナー層
- 4 : ベルト部
- 5 : トレッド部
- 6 : サイドウォール部
- 7 : ビードフィラー

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐空気透過性と共に、低温時の耐久性が改良されたインナーライナー用ゴム組成物、及びこのゴム組成物をインナーライナーに用いたタイヤを提供すること。

【解決手段】 ガラス転移温度が -55°C 以下のジエン系合成ゴム及び天然ゴムから選ばれた少なくとも一種のゴムと、有機化した層状粘度増物とを含むインナーライナー用ゴム組成物である。また、該ゴム組成物を用いたインナーライナー及びタイヤである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名	株式会社ブリヂストン

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.